

Images

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION  
TREATY (PCT)

(11) WO 02/16668

(13) A1

(21) PCT/JP01/07157

(22) 21 August 2001 (21.08.2001)

(25) Japanese

(26) Japanese

(30) 2000-249318

21 August 2000  
(21.08.2000)

JP

(43) 28 February 2002 (28.02.2002)

(51)<sup>7</sup> C23C 18/42

(54) ELECTROLESS DISPLACEMENT GOLD PLATING SOLUTION AND ADDITIVE FOR  
PREPARING SAID PLATING SOLUTION

(71) LEARONAL JAPAN INC. [JP/JP]; 6-3, Sanban-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 102-0075  
(JP).

(71) 日本リーロナール株式会社 (LEARONAL JAPAN INC.) [JP/JP]; 〒102-0075 東京都千  
代田区三番町6番地3 Tokyo (JP).

(72) SUDA, Kazuyuki [JP/JP]; LeaRonol Japan Inc. Research & Development Dept.,

(75) 269-4, Yoshino-cho 2-chome, Saitama-shi, Saitama 330-0031 (JP). TAKIZAWA,  
Yasushi [JP/JP]; LeaRonol Japan Inc. Research & Development Dept., 269-4,  
Yoshino-cho 2-chome, Saitama-shi, Saitama 330-0031 (JP). HIBI, Kazunori  
[JP/JP]; LeaRonol Japan Inc. Research & Development Dept., 269-4, Yoshino-  
cho 2-chome, Saitama-shi, Saitama 330-0031 (JP).

(72) 須田和幸 (SUDA, Kazuyuki) [JP/JP]; 滝沢靖史 (TAKIZAWA, Yasushi) [JP/JP]; 日比一

(75) 徳 (HIBI, Kazunori) [JP/JP]; 〒330-0031 埼玉県さいたま市吉野町2丁目269番地4 日  
本リーロナール株式会社 技術研究所内 Saitama (JP).

(74) SENDA, Minoru, et al; KB-6 Building, 3rd floor, 6, Sanban-cho, Chiyoda-ku,  
Tokyo 102-0075 (JP).

(74) 弁理士 千田 稔 (SENDA, Minoru), et al; 〒102-0075 東京都千代田区三番町6番地  
KB-6ビル3階 Tokyo (JP).

(81) AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS,  
JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(84) ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian  
patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY,  
DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ,  
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Published

-- with international search report

(57) An electroless displacement gold plating solution which comprises a water-soluble gold compound, a complexing agent and a water-soluble silver compound, and optionally a water-soluble thallium compound, a water-soluble lead compound, a water-soluble copper compound or a water-soluble silver compound, or a combination thereof; an additive for preparing the plating solution; and a metal composite material produced by the treatment with said plating solution. The gold plating solution is excellent in stability and thus, even after an elapsed time of a given long period, can be used for the production of a metal composite material exhibiting a homogeneously plated appearance and also having a thick gold coating film.

BEST AVAILABLE COPY

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002年2月28日 (28.02.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/16668 A1

(51) 国際特許分類: C23C 18/42  
(21) 国際出願番号: PCT/JP01/07157  
(22) 国際出願日: 2001年8月21日 (21.08.2001)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2000-249318 2000年8月21日 (21.08.2000) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本リー  
ロナール株式会社 (LEARONAL JAPAN INC.) [JP/JP];  
〒102-0075 東京都千代田区三番町6番地3 Tokyo (JP).  
(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 須田和幸 (SUDA,

Kazuyuki) [JP/JP]. 滝沢靖史 (TAKIZAWA, Yasushi)  
[JP/JP]. 日比一徳 (HIBI, Kazunori) [JP/JP]; 〒330-0031  
埼玉県さいたま市吉野町2丁目269番地4 日本リー  
ロナール株式会社 技術研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 弁理士 千田 稔, 外 (SENDA, Minoru et  
al.); 〒102-0075 東京都千代田区三番町6番地 KB-6ビ  
ル3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,  
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,  
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許

[続葉有]

(54) Title: ELECTROLESS DISPLACEMENT GOLD PLATING SOLUTION AND ADDITIVE FOR PREPARING SAID PLATING SOLUTION

(54) 発明の名称: 置換無電解金めっき液および該めっき液作成用添加剤

(57) Abstract: An electroless displacement gold plating solution which comprises a water-soluble gold compound, a complexing agent and a water-soluble silver compound, and optionally a water-soluble thallium compound, a water-soluble lead compound, a water-soluble copper compound or a water-soluble silver compound, or a combination thereof; an additive for preparing the plating solution; and a metal composite material produced by the treatment with said plating solution. The gold plating solution is excellent in stability and thus, even after an elapsed time of a given long period, can be used for the production of a metal composite material exhibiting a homogeneously plated appearance and also having a thick gold coating film.

(57) 要約:

本発明は、置換無電解金めっき液、該めっき液作成用添加剤および該めっき液による処理で得られる金属複合材料を提供することを目的とする。

本発明は、水溶性金化合物、錯化剤、水溶性銀化合物、および任意に水溶性タリウム化合物、水溶性鉛化合物、水溶性銅化合物または水溶性ニッケル化合物、もしくはこれらの組合せを含む置換無電解金めっき液を提供するものであり、前記めっき液は安定性に優れ、調製直後だけでなく、調製から一定期間経過後であっても、均一なめっき外観かつ膜厚の厚い金皮膜を有する金属複合材料を得ることが可能となる。



WO 02/16668 A1



(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明 細 書

## 置換無電解金めっき液および該めっき液作成用添加剤

## 技術分野

本発明は、置換無電解金めっき液、前記めっき液用添加剤、前記めっき液を用いた置換無電解金めっき方法、および前記方法により生成された金属複合材料に関する。また、本発明は前記置換無電解金めっき液用添加剤による置換無電解金めっき液の安定化方法にも関する。

## 背景技術

従来より金めっきは、金の電気伝導性、はんだ付け性、熱圧着による接続等の物理的性質及び耐酸化性、耐薬品性等の化学的性質の点からプリント配線板、セラミック IC パッケージ、ITO 基板、IC カード等の電子工業部品の表面に適用されている。これら電子工業部品の多くは、電氣的に孤立した部位に金めっきを行なう必要があるため、金めっき操作としては、電気金めっき法によるのは妥当ではなく、無電解金めっき法が適している。

無電解金めっき法としては、従来、ニッケル等の下地金属の溶解に伴って金を析出させる置換無電解金めっき法と、金に触媒活性を有する還元剤を作用させ金を析出させる自己触媒型金めっき法が広く知られており、この 2 種類が現在広く使用されている代表的な無電解金めっき法である。

置換無電解金めっき法の場合、金が下地金属と置換して析出するものであるから、金の析出に伴って、下地金属が溶解（エッチング又は侵食）される。特に、厚付けされた金皮膜が望まれる場合には、厚付け用置換無電解金めっき液が使用されることとなるが、この場合、下地金属が著しく溶解される。これにより、得られた金皮膜については、密着性、ワイヤーボンディング性、はんだ接合性、は

んだぬれ性等の皮膜物性が悪影響を受けることとなる。

この皮膜物性の劣化を防ぐために、厚付け置換無電解金めっきを行う前に、薄付け置換無電解金めっきを施し、下地金属上に下地めっき皮膜を形成させ、下地金属の溶解を少なくさせる方法が行われている。

しかし、この方法では、薄付け置換無電解金めっきにおいて下地金属表面の大部分を覆ってしまうため、厚付け置換無電解金めっきにおいて下地金属を十分に溶解できず、必要量の金膜厚を確保できないことがある。また、この方法では、ほとんどの場合、めっき外観が不均一なものになってしまう。

また、厚付け無電解金めっき法として、めっき液中に還元剤を存在させる自己触媒型無電解金めっき法による場合には、現状では浴の安定性が低く実用上は多くの問題が生じることとなる。

よって、均一なめっき外観が得られ、厚付けが可能であり、密着性の良好な置換無電解金めっき法の開発が望まれている。

#### 発明の開示

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、本発明は、均一なめっき外観で、厚付けされた、下地金属に対し密着性が良好で、ワイヤーボンディング性、はんだ接合性、はんだぬれ性などの皮膜物性における悪影響がない金めっき皮膜を形成することの出来る、置換無電解金めっき液および該めっき液を用いた置換無電解金めっき方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、前記置換無電解金めっき液を作成するための添加剤、および該添加剤を置換無電解金めっき液に添加することにより、該めっき液を安定化させる方法を提供することを目的とする。

本発明の置換無電解金めっき液は水溶性金化合物、錯化剤および水溶性銀化合物を含むめっき液であり、また、さらに水溶性タリウム化合物、水溶性鉛化合物、水溶性銅化合物もしくは水溶性ニッケル化合物、またはこれらの組合せを含む前

記めっき液も本発明の範囲内のものである。また、前記置換無電解金めっき液で金属基体を処理する置換無電解金めっき方法および、前記方法により金属基体上に金皮膜を有する金属複合材料も本発明の範囲内のものである。

さらに、本発明の置換無電解金めっき液作成用添加剤は、水溶性銀化合物、水溶性タリウム化合物、水溶性鉛化合物、水溶性銅化合物または水溶性ニッケル化合物、またはこれらの組合せを含む添加剤として構成され、これを置換無電解金めっき液に添加することにより前記めっき液が安定化されることとなる。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の置換無電解金めっき液は水溶性金化合物、錯化剤および水溶性銀化合物を含むものであり、以下これを説明する。

本発明の置換無電解金めっき液は水溶性金化合物、錯化剤および水溶性銀化合物を含む水溶液である。本発明のめっき液を構成する水としては、本発明の目的を達成できるものであれば任意のグレードの水であって良く、例えば、蒸留水、純水、イオン交換水などが挙げられるがこれらに限定されない。また、本発明の置換無電解金めっき液には本発明の目的を達成できる範囲内において、有機溶媒を含むことができる。

本発明の置換無電解金めっき液において使用される水溶性金化合物は、水溶性で金元素を含んでおり、公知の金めっき液で金供給源として使用されている物質であれば、任意の化合物を使用することができ、特に限定されるものではない。例えば、ジシアノ金（I）酸ナトリウム、ジシアノ金（I）酸アンモニウム等のジシアノ金（I）酸塩；テトラシアノ金（I I I）酸カリウム、テトラシアノ金（I I I）酸ナトリウム、テトラシアノ金（I I I）酸アンモニウム等のテトラシアノ金（I I I）酸塩；シアン化金（I）、シアン化金（I I I）；ジクロロ金（I）酸塩；テトラクロロ金（I I I）酸、テトラクロロ金（I I I）酸ナトリウム等のテトラクロロ金（I I I）酸化合物；亜硫酸金アンモニウム、亜硫酸

金カリウム、亜硫酸金ナトリウム等の亜硫酸金塩；酸化金、水酸化金及びこれらのアルカリ金属塩等が挙げられるがこれらに限定されない。好ましくは、水溶性金化合物はジシアノ金（I）酸カリウム、テトラシアノ金（I I I）酸カリウム、テトラクロロ金（I I I）酸ナトリウム、亜硫酸金アンモニウム、亜硫酸金カリウム、亜硫酸金ナトリウムである。

水溶性金化合物は、1種類のみを使用しても良いし、2種類以上の化合物を混合して使用しても良い。また、本発明の置換無電解金めっき液に含まれる、水溶性金化合物の量はめっきされる下地金属、望まれる金皮膜の厚さ、めっき液に添加される水溶性銀化合物、水溶性金属化合物等に応じて適宜選択されるが、一般に、金元素として0.0005から0.05モル／リットルの範囲で含まれる。好ましくは、めっき液中で金元素として0.005から0.025モル／リットル、より好ましくは、0.01から0.02モル／リットルである。めっき液中の金元素含有量が、0.0005モル／リットル未満であるとめっき反応が遅いか又はほとんど起こらず、0.05モル／リットル以上にしてもそれに見合う効果はほとんど得られないことが多く経済的ではない。

本発明の置換無電解金めっき液において使用される錯化剤としては、水溶性であって、金元素と可溶性錯体を形成するものであって、公知の金めっき液で使用されている物質であれば、任意の化合物を使用することができ、特に限定されるものではない。本発明で使用される錯化剤の種類は、めっきされる下地金属、望まれる金皮膜の厚さ、めっき液に含まれる水溶性金化合物、水溶性銀化合物、水溶性金属化合物等に応じて適宜選択されるが、好ましくは、本発明の錯化剤としては、ポリアミンおよびその塩や、アミノカルボン酸およびその塩や、オキシカルボン酸およびその塩、環状酸イミド化合物、有機ホスホン酸およびその塩、無機リン酸およびその塩が挙げられる。

ポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミンや、ジエチレントリアミン、ジエチレンテトラミン、トリエチレンテトラミン等の直鎖ポリアミン；およびピ

ペラジン、イミダゾリジン、ピラゾリジン等の環状ポリアミンが挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、これらの塩としては、例えば、硫酸塩や、塩酸塩、硝酸塩、酢酸塩等が使用できるがこれらに限定されるものではない。

アミノカルボン酸としては、例えば、グリシンや、イミノ 2 酢酸、ニトリロ 3 酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン 3 酢酸、テトラヒドロキシエチレンジアミン、ジヒドロキシメチルエチレンジアミン 2 酢酸、エチレンジアミンテトラ 4 酢酸、シクロヘキサン-1, 2-ジアミンテトラ酢酸、エチレングリコールジエチルエーテルジアミン 4 酢酸、エチレンジアミンテトラプロピオン酸、N, N, N', N'-テトラビス-2-(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、これらの塩としては、ナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属塩や、アンモニウム塩等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

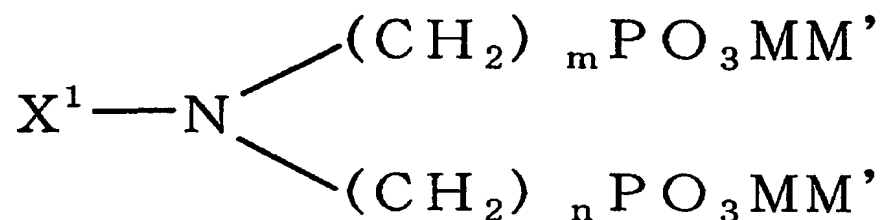
オキシカルボン酸としては、酒石酸や、クエン酸、グルコン酸、コハク酸、リンゴ酸等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、これらの塩としては、ナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属塩や、アンモニウム塩等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

環状酸イミド化合物としては、分子内に 1 個または 2 個の窒素原子を有する環状酸イミド化合物が挙げられ、例えば、コハク酸イミドや、フタル酸イミド、ヒダントイン、5, 5-ジメチルヒダントイン等が好ましいがこれらに限定されるものではない。

有機ホスホン酸としては、分子内にホスホン酸を複数有する以下の式 (I) ~ (I I I) の構造を有する化合物およびその塩が挙げられる。

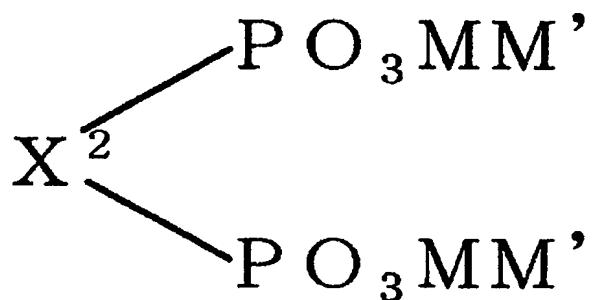


(I)



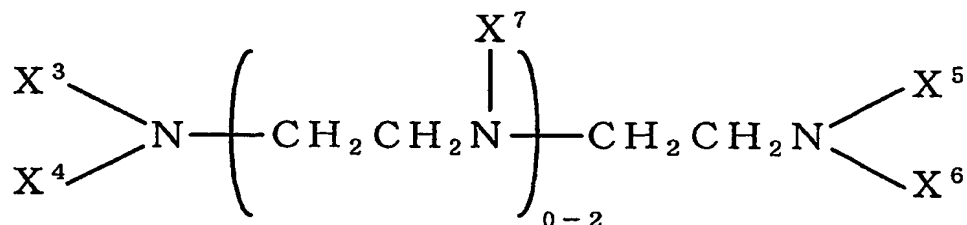
式中 $\text{X}^1$ は水素原子、 $\text{C}_{1-5}$ のアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アミノ基、若しくは水酸基、カルボキシル基 ( $-\text{COOH}$ ) 又はホスホン酸基 ( $-\text{PO}_3\text{MM}'$ ) で置換された $\text{C}_{1-5}$ のアルキル基アルキル基である。また、 $\text{M}$ 及び $\text{M}'$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、ナトリウム、カリウム及びアンモニウム ( $\text{NH}_4$ ) からなる群から選択される。また、 $m$ 及び $n$ は、それぞれ0又は1～5の整数である。

(II)



式中 $\text{X}^2$ は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})-$ 、 $-\text{CH}(\text{COOM})-$ 、又は $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOM})-$ である。

(III)



式中 $\text{X}^3 \sim \text{X}^7$ は、それぞれ、独立に、水素原子、 $\text{C}_{1-5}$ のアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アミノ基、若しくは水酸基、カルボキシル基（ $-\text{COOH}$ ）又はホスホン酸基（ $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ）で置換された $\text{C}_{1-5}$ のアルキル基アルキル基である。但し、 $\text{X}^3 \sim \text{X}^7$ の少なくとも2個は、ホスホン酸基（ $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ）である。また、 $m$ 及び $n$ は、それぞれ0又は1～5の整数である。

式（I）～（III）において、 $\text{C}_{1-5}$ のアルキル基としては、直鎖又は分岐鎖を有するものでもよく、例えばメチル基や、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基等が挙げられる。アリール基としては、例えば、フェニル基や、ナフチル基等が挙げられる。また、アリールアルキル基としては、上記アルキル基とアリール基との組み合わせが挙げられる。

式（III）の錯化剤としては、具体的には、例えば、アミノトリメチレンホスホン酸や、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸等、又はそれらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

無機リン酸としては、オルソリン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、これらの塩としては、ナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属塩や、アンモニウム塩等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

本発明で使用される錯化剤は、1種類のみを使用しても良いし、2種類以上の錯化剤を混合して使用しても良い。また、本発明の置換無電解金めっき液に含まれる錯化剤の量はめっきされる下地金属、望まれる金皮膜の厚さ、めっき液に添加される水溶性金化合物、水溶性銀化合物、水溶性金属化合物等に応じて適宜選択されるが、一般に、めっき液中に0.01から2.0モル／リットルの範囲で含まれる。好ましくは、0.1から1.0モル／リットル、より好ましくは、0.5から0.7モル／リットルである。

本発明の置換無電解金めっき液において使用される水溶性銀化合物は、水に可溶性の化合物であって、銀元素を含有している化合物であれば任意の化合物を使用することができる。本発明で使用される水溶性銀化合物の種類は、めっきされる下地金属、望まれる金皮膜の厚さ、めっき液に含まれる水溶性金化合物、水溶性金属化合物等に応じて適宜選択されるが、好ましくは、ジシアノ（I）酸カリウム、酸化銀、硝酸銀、硫酸銀、塩化銀等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

また、置換無電解金めっき液における水溶性銀化合物の濃度は、銀元素として $1 \times 10^{-6}$ から $1 \times 10^{-3}$ モル／リットルの範囲であり、好ましくは $1 \times 10^{-5}$ から $1 \times 10^{-4}$ モル／リットルの範囲である。

さらに、水溶性銀化合物は、1種類のみを使用しても良いし、2種類以上の水溶性銀化合物を混合して使用しても良い。

本発明の置換無電解金めっき液は、銀元素および金元素以外の金属元素を含む水溶性金属化合物をさらに含むことができる。前記水溶性金属化合物としては、水溶性タリウム化合物、水溶性鉛化合物、水溶性銅化合物および水溶性ニッケル化合物である。本発明の置換無電解金めっき液に含まれる水溶性金属化合物の種類および量は、めっきされる下地金属、望まれる金皮膜の厚さ、めっき液に含まれる水溶性金化合物、他の添加物等に応じて適宜選択されることとなる。

水溶性タリウム含有化合物としては、水に可溶性の化合物であって、タリウム

元素を含有している化合物であれば任意の化合物を使用することができ、例えば、シアン化タリウム、硫酸タリウム、硝酸タリウム、塩化タリウム、炭酸タリウム、水酸化タリウム、および酸化タリウムが挙げられるがこれらに限定されるものではない。好ましくは、水溶性タリウム化合物は硫酸タリウム、硝酸タリウム、塩化タリウムである。また、本発明の置換無電解金めっき液に含まれる水溶性タリウム化合物の量は、タリウム元素として、 $5 \times 10^{-6}$ から $2 \times 10^{-3}$ モル／リットルの範囲であり、好ましくは $5 \times 10^{-5}$ から $5 \times 10^{-4}$ モル／リットルの範囲である。また、前記めっき液中に含まれる水溶性タリウム化合物は、めっき液中に含まれる銀元素に対して、銀元素：タリウム元素のモル比が1：2000から200：1の範囲となるように含まれ、好ましくは1：50から2：1の範囲となるように含まれる。

水溶性鉛含有化合物としては、水に可溶性の化合物であって、鉛元素を含有している化合物であれば任意の化合物を使用することができ、例えば、硝酸鉛、水酸化鉛、塩化鉛、リン酸鉛、酢酸鉛、チオシアン酸鉛、およびシアン化鉛が挙げられるがこれらに限定されるものではない。好ましくは、水溶性鉛化合物は硝酸鉛、水酸化鉛、塩化鉛である。また、本発明の置換無電解金めっき液に含まれる水溶性鉛化合物の量は、鉛元素として、 $5 \times 10^{-7}$ から $5 \times 10^{-4}$ モル／リットルの範囲であり、好ましくは $5 \times 10^{-6}$ から $5 \times 10^{-5}$ モル／リットルの範囲である。また、前記めっき液中に含まれる水溶性鉛化合物は、めっき液中に含まれる銀元素に対して、銀元素：鉛元素のモル比が1：500から2000：1の範囲となるように含まれ、好ましくは1：5から20：1の範囲となるように含まれる。

水溶性銅含有化合物としては、水に可溶性の化合物であって、銅元素を含有している化合物であれば任意の化合物を使用することができ、例えば、硫酸銅、硝酸銅、塩化銅、臭化銅、酸化銅、水酸化銅、およびシアン化銅が挙げられるがこれらに限定されるものではない。好ましくは、水溶性銅化合物は硫酸銅、硝酸銅、

塩化銅である。また、本発明の置換無電解金めっき液に含まれる水溶性銅化合物の量は、銅元素として、 $2 \times 10^{-6}$ から $2 \times 10^{-3}$ モル／リットルの範囲であり、好ましくは $2 \times 10^{-5}$ から $2 \times 10^{-4}$ モル／リットルの範囲である。また、前記めっき液中に含まれる水溶性銅化合物は、めっき液中に含まれる銀元素に対して、銀元素：銅元素のモル比が1：2000から500：1の範囲となるように含まれ、好ましくは1：20から5：1の範囲となるように含まれる。

水溶性ニッケル含有化合物としては、水に可溶性の化合物であって、ニッケル元素を含有している化合物であれば任意の化合物を使用することができ、例えば、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、塩化ニッケル、水酸化ニッケル、酸化ニッケル、フッ化ニッケル、および臭化ニッケルが挙げられるがこれらに限定されるものではない。好ましくは、水溶性ニッケル化合物は硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、塩化ニッケルである。また、本発明の置換無電解金めっき液に含まれる水溶性ニッケル化合物の量は、ニッケル元素として、 $2 \times 10^{-5}$ から $2 \times 10^{-2}$ モル／リットルの範囲であり、好ましくは $2 \times 10^{-4}$ から $2 \times 10^{-3}$ モル／リットルの範囲である。また、前記めっき液中に含まれる水溶性ニッケル化合物は、めっき液中に含まれる銀元素に対して、銀元素：ニッケル元素のモル比が1：20000から50：1の範囲となるように含まれ、好ましくは1：200から1：2の範囲となるように含まれる。

本発明の水溶性金属化合物は、1種類のみを使用しても良いし、2種類以上の水溶性金属化合物を混合して使用しても良い。2種類以上の水溶性金属化合物が使用される場合には、それぞれの水溶性金属化合物が同一の金属元素を含む化合物であっても良いし、それぞれが異なる金属元素を含む化合物であってもよい。

本発明の置換無電解金めっき液のpHは、めっきされる下地金属、望まれる金皮膜の厚さ、めっき液に含まれる水溶性金化合物、水溶性銀化合物、水溶性金属化合物等に応じて適宜調整される。下地金属を劣化させないという観点から、好ましくは、pH11以下であり、より好ましくは、pH10以下であり、さらに

好ましくは、pH 7 以下である。

前記 pH の調整には、水溶性酸、水溶性塩基をはじめとする pH 調整剤を使用することができ、pH 調整剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、硫酸、亜硫酸、塩酸、リン酸、スルファミン酸、有機スルホン酸類、ホスホン酸類、カルボン酸類等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、本発明の置換無電解金めっき液には、めっき中の pH の変動を抑制するために、必要に応じて、pH 安定剤を含有させることが出来る。使用可能な pH 安定剤としては、例えば、リン酸塩、亜リン酸塩、ホウ酸塩、カルボン酸類の塩等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。本発明の置換無電解金めっき液中に含まれる pH 安定剤の量は、めっき液の pH、めっき液中に含まれる他の種々の化合物に応じて適宜設定されるが、一般に 0.01 から 2 モル／リットルの濃度であり、好ましくは 0.1 から 1 モル／リットルである。

本発明の置換無電解金めっき液には、被めっき物である金属基体に対する湿潤性向上を目的として、湿潤剤を含有させることが出来る。このような湿潤剤としては、従来より金めっきに使用されている物質であれば、特に制限なく、各種の材料を使用することが出来る。湿潤剤としては、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、脂肪酸ポリアルキレングリコール、脂肪酸ポリアルキレンソルビタン類、脂肪酸アルカノールアミドをはじめとする非イオン性界面活性剤、脂肪族カルボン酸塩、アルカンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩、およびポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテルリン酸塩をはじめとするアニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩、および第 4 級アンモニウム塩をはじめとするカチオン系界面活性剤、アルキルペタイン、アルキルイミダゾリン誘導体、およびアルキルジエチレントリアミノ酢

酸をはじめとする両性界面活性剤等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。本発明の置換無電解金めっき液中に含まれる湿潤剤の量は、めっき液の組成、金属基体の種類等に応じて適宜設定されるが、一般に $1 \times 10^{-8}$ から $1 \times 10^{-2}$ モル／リットルの濃度であり、好ましくは $1 \times 10^{-6}$ から $1 \times 10^{-4}$ モル／リットルである。

本発明の置換無電解金めっき液には、金イオンの安定性を保つための金イオン安定化剤を含有させることができる。金イオン安定化剤としてはシアン化カリウム、シアン化ナトリウム、シアン化アンモニウム等のシアン化合物、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム等の亜硫酸イオンを供給できる物質等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。本発明の置換無電解金めっき液中での濃度は、金元素の量に応じて、錯体を形成するのに必要な濃度、或いは金錯体を安定化するための過剰量など、適宜設定できるが、一般に $2 \times 10^{-4}$ から $0.5$ モル／リットルの濃度であり、好ましくは $2 \times 10^{-3}$ から $5 \times 10^{-3}$ モル／リットルである。

本発明の置換無電解金めっき液作成用添加剤は、水溶性銀化合物、水溶性タリウム化合物、水溶性鉛化合物、水溶性銅化合物または水溶性ニッケル化合物を含む。本発明の添加剤は水溶性金属化合物のうち1種類のみを含んでいても良いし、2種類以上の水溶性金属化合物を含んでいても良い。2種類以上の水溶性金属化合物を含む場合には、それぞれの水溶性金属化合物が同一の金属元素を含む化合物であっても良いし、それぞれが異なる金属元素を含む化合物であってもよい。

必要な元素を含む添加剤が置換無電解金めっき液に添加されれば、本発明の置換無電解金めっき液が得られることとなる。例えば、本発明の添加剤が水溶性銀化合物だけを含んでいる場合には、該添加剤が置換無電解金めっき液に添加されれば、銀元素を含む本発明の置換無電解金めっき液が構成されることになる。また、本発明の添加剤が水溶性銀化合物および水溶性タリウム化合物を含んでいる場合には、該添加剤が置換無電解金めっき液に添加されれば、銀元素およびタリ

ウム元素を含む本発明の置換無電解金めっき液が構成されることになる。さらに、銀元素およびタリウム元素を含む本発明の置換無電解金めっき液は、水溶性銀化合物だけを含む本発明の添加剤および水溶性タリウム化合物だけを含む本発明の添加剤の2種類の添加剤を置換無電解金めっき液に添加しても得られることとなる。

本発明の添加剤に使用可能な水溶性金属化合物、水溶性銀化合物、水溶性タリウム化合物、水溶性鉛化合物、水溶性銅化合物および水溶性ニッケル化合物とは本発明の置換無電解金めっき液の成分として説明したものと同一である。

本発明の添加剤が水溶性銀化合物および水溶性タリウム化合物を含む場合には、添加剤中に含まれる銀元素：タリウム元素のモル比は1：2000から200：1の範囲であり、好ましくは1：50から2：1の範囲である。本発明の添加剤が水溶性銀化合物および水溶性鉛化合物を含む場合には、添加剤中に含まれる銀元素：鉛元素のモル比は1：500から2000：1の範囲であり、好ましくは1：5から20：1の範囲である。本発明の添加剤が水溶性銀化合物および水溶性銅化合物を含む場合には、添加剤中に含まれる銀元素：銅元素のモル比は1：2000から500：1の範囲であり、好ましくは1：20から5：1の範囲である。本発明の添加剤が水溶性銀化合物および水溶性ニッケル化合物を含む場合には、添加剤中に含まれる銀元素：ニッケル元素のモル比は1：20000から50：1の範囲であり、好ましくは1：200から1：2の範囲である。また、本発明の添加剤が銀元素および銀以外の複数の金属元素を含む場合には、添加剤に含まれる銀以外の各金属元素の含有量はそれぞれ上述の比率の範囲が適用される。

本発明の添加剤は、さらに錯化剤、pH安定剤、pH調整剤、湿潤剤もしくは金イオン安定化剤、またはこれらの組合せを含むことができ、これらは本発明の置換無電解金めっき液の成分として説明したものと同一である。

本発明の添加剤は上記成分を含むものであれば任意の形態であることができ、



例えば、固体、水溶液、分散物、懸濁物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。金めっき液に混合容易なので、添加剤は水溶液であるのが好ましい。

置換無電解金めっき液に本発明の添加剤を添加することにより、本発明の置換無電解金めっき液が作成されることとなる。添加剤は、めっき液中の銀元素、タリウム元素、鉛元素、銅元素、ニッケル元素、および錯化剤等の濃度が上述の本発明の置換無電解金めっき液を構成するような濃度となるように添加されることとなる。また、本発明の添加剤を添加する対象となる置換無電解金めっき液としては、金元素を含む、任意の、公知の金めっき液が使用可能である。

本発明の添加剤を置換無電解金めっき液に添加することにより、置換無電解金めっき液の安定性が向上する。めっき液の安定性とは、めっき液調製から一定期間経過後のめっき液によりめっき処理して得られる金皮膜と、調製直後のめっき液を使用して得られる金皮膜とを比較した場合、金皮膜の膜厚の厚さおよびめっき外観の均一性の何れか一方および両方の特性が維持されることをいう。好ましくは、めっき液調製から1週間後、より好ましくは、めっき液調製から1ヶ月後、さらにより好ましくは、めっき液調製から1年後であってもこれらの特性が維持される。

本発明の置換無電解金めっき液で金属基体を処理することにより置換無電解金めっきが行われ、金属基体表面に金皮膜が形成されることとなる。本発明において使用される金属基体は、金より卑な金属であれば任意の金属から形成されることができ、金属は単一の金属元素からなる金属であっても良いし、複数の金属元素からなる合金であっても良い。例えば、白金、パラジウム、鉛、銀、ロジウム、銅、錫、鉄、ニッケル、インジウム、コバルト、カドミウム、クロム、亜鉛、アルミニウム、チタンの元素を含む金属、およびこれらの合金などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。好ましくは、本発明の金属基体に使用される金属はニッケル、コバルト、パラジウムの元素を含む金属、およびこれらの合金である。また、金属基体は上述の金属からなる金属基体に薄付置換金めっき処理

された基体であっても良い。薄付置換金めっき処理法としては、通常行われている方法を使用でき、例えば、金属基体を公知の薄付置換金めっき液に浸漬することにより行われる。

本発明の金属基体は任意の形状であることができ、例えば、平板状、曲板状のような板状物、棒状物、球状物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、金属基体は溝、穴等の微細な加工が施されたものであっても良く、例えば、プリント配線板用の基体、ICカード用の基体、ITO基板、セラミックICパッケージ用の基体などの電子工業用部品用の基体であっても良い。また、本発明の金属基体は、基体の全てが上述の金属で構成されている必要はなく、金属以外のセラミック、樹脂等の表面の全部または一部を金属で被覆したものであっても良い。

本発明の置換無電解金めっき液による処理は、金属基体を前記めっき液と接触させることにより行われる。金属基体と前記めっき液が接触するのであれば、任意の方法で処理することができ、好ましくは、金属基体をめっき液中に浸漬させることにより処理される。本発明のめっき液による処理は、めっき温度（めっき液の液温）50～95℃、好ましくは60～90℃で行われる。めっき温度が50℃以下であると、めっき皮膜の析出速度が遅いため生産性が悪くなり不経済であり、95℃を越えるとめっき液中の成分が分解する恐れがある。また、本発明におけるめっき処理時間は、望まれる金皮膜の厚さ、使用される金属基体等により適宜設定されることとなるが、一般に1～60分であり、好ましくは10～30分である。

本発明の置換無電解金めっき処理を行なう場合、めっき液の攪拌を行なうことは差し支えなく、あけ替え濾過、循環濾過を行なうこともでき、特に濾過器でめっき液を循環濾過することが好ましく、これによりめっき液の温度を均一化し、且つめっき液中のゴミ、沈澱物等を除去することができる。また、めっき液中に空気を導入することもでき、これによりめっき液中に金コロイド粒子、あるいは

金粒子の発生に伴う沈澱が発生するのをより有効に防止することができる。めっき液の攪拌操作として空気攪拌を採用することにより空気導入を行なっても良いし、攪拌操作とは別に空気吹き込みを行なってもよい。

本発明の置換無電解金めっき液は安定性が向上されているので、本発明の置換無電解金めっき処理に使用される前記めっき液は、めっき液調製直後のものでも良いし、調製から一定期間が経過したものであっても良い。好ましくは、調製から1ヶ月以内、より好ましくは1週間以内、さらにより好ましくは調製直後のめっき液である。

本発明の金めっき液で金属基体を処理する前の工程に、めっき液中の構成成分の希釈防止を目的として、プレディップ工程を導入してもよい。ここで言うプレディップ溶液とは、上記錯化剤、または／および水溶性金属化合物を含有し、金元素を含有しない水溶液のことである。

本発明の置換無電解金めっき処理によって、金属基体表面上に金皮膜を有する金属複合材料が形成されることとなる。金属複合材料の金皮膜は膜厚が0.10  $\mu\text{m}$ 以上、好ましくは、0.40  $\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは、0.50  $\mu\text{m}$ 以上である。置換無電解金めっきにおいては、めっき処理開始から金属基体の置換部分がなくなるまでの一定の間は、時間の経過と共に金皮膜の膜厚が増加することとなる。本発明の置換無電解金めっき液を用いてめっき処理した場合には、従来の置換無電解金めっき処理と比べ、一定時間内の膜厚の増加、すなわちめっき速度が増大することとなる。本発明のめっき液を使用した場合のめっき速度は、例えば、めっき処理開始から30分当たり膜厚0.30  $\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは、めっき処理開始から30分当たり膜厚0.40  $\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは、めっき処理開始から30分当たり膜厚0.50  $\mu\text{m}$ 以上である。

本発明の金属複合材料の金皮膜は均一なめっき外観を有している。本発明において、めっき外観とは、JIS H 8617の方法に従って、めっき面の欠陥の有無を目視によって調べた結果をいい、めっき外観が均一とは、めっき面の光

沢、曇り、ざらつき等の特徴が均一であることをいい、めっき外観が不均一とは、めっき面の光沢、曇り、ざらつき等の特徴が不均一であって、シミ、ふくれ、ピットまたは傷等が存在している状態をいう。

本発明の金属複合材料においては、金属基体と金皮膜の間の密着性が改良されている。密着性はテープテストによって測定することができる。テープテストは、ASTM D-3359-95aに従って行われ、すなわち、1mm角に縦10本、横10本のナイフの切れ目を入れ、セロハンテープ（ニチバン（株）のセロテープ18mm幅）をはり、一気に引き剥がし、剥離したマス目を数えることにより行った。本発明の金属複合材料においては、好ましくは剥離は認められない。

本発明の置換無電解金めっき液で金属基体を処理することにより得られた金属複合材料は上述のように、金の膜厚が厚く、均一なめっき外観を有し、金属基体と金皮膜の間の密着性にも優れるので、従来の方法において生じていたワイヤーボンディング性、はんだ接合性、はんだぬれ性などの皮膜物性における悪影響が低減されることとなる。よって、本発明のめっき法は、これらの皮膜物性が要求される電子工業部品の製造に特に適しているといえる。

本発明の金属複合材料は、金属基体を銀、タリウム、鉛、銅またはニッケル元素を含む置換無電解金めっき液で処理することにより形成されるので、金皮膜中には、これら銀、タリウム、鉛、銅またはニッケル元素が含まれることとなる。本発明の金属複合材料における金皮膜中に含まれる銀、タリウム、鉛、銅およびニッケル元素の総量は、金元素に対して0.5モル%以下であり、好ましくは、0.01モル%以下である。

#### 実施例

以下に示す実施例1～8は本発明の置換無電解金めっき液であり、比較例1～4は本発明に該当しない置換無電解金めっき液である。各めっき液は以下に示す組成となるように、各化合物を純水に溶解し、pHは水酸化カリウムで調節した。

めっき液作成のために使用される各化合物としては、市販の化学薬品グレードのものを使用した。

#### 実施例 1

ジシアノ金 (I) 酸カリウム      4 g/L (金元素として)  
オルソリン酸      1 モル/L  
クエン酸      0.5 モル/L  
ジシアノ銀 (I) 酸カリウム      1 mg/L (銀元素として)  
pH      6.0

#### 実施例 2

ジシアノ金 (I) 酸カリウム      4 g/L (金元素として)  
オルソリン酸      1 モル/L  
クエン酸      0.5 モル/L  
酸化銀      1 mg/L (銀元素として)  
硫酸タリウム      50 mg/L (タリウム元素として)  
pH      6.0

#### 実施例 3

ジシアノ金 (I) 酸カリウム      4 g/L (金元素として)  
オルソリン酸      1 モル/L  
クエン酸      0.5 モル/L  
シアン化銀カリウム      1 mg/L (銀元素として)  
硫酸タリウム      50 mg/L (タリウム元素として)  
pH      6.0

#### 実施例 4

ジシアノ金 (I) 酸カリウム      4 g/L (金元素として)  
オルソリン酸      1 モル/L  
クエン酸      0.5 モル/L

シアン化銀カリウム 1 mg/L (銀元素として)

硝酸鉛 1 mg/L (鉛元素として)

pH 6.0

#### 実施例 5

ジシアノ金 (I) 酸カリウム 4 g/L (金元素として)

オルソリン酸 1 モル/L

クエン酸 0.5 モル/L

シアン化銀カリウム 1 mg/L (銀元素として)

硝酸銅 1 mg/L (銅元素として)

pH 6.0

#### 実施例 6

ジシアノ金 (I) 酸カリウム 4 g/L (金元素として)

オルソリン酸 1 モル/L

クエン酸 0.5 モル/L

シアン化銀カリウム 1 mg/L (銀元素として)

硫酸ニッケル 10 mg/L (ニッケル元素として)

pH 6.0

#### 実施例 7

ジシアノ金 (I) 酸カリウム 4 g/L (金元素として)

イミノ 2 酢酸 0.5 モル/L

リンゴ酸 0.5 モル/L

シアン化銀カリウム 1 mg/L (銀元素として)

硫酸タリウム 50 mg/L (タリウム元素として)

pH 6.0

#### 実施例 8

テトラクロロ金 (III) 酸ナトリウム 4 g/L (金元素として)

オルソリン酸 1 モル/L

クエン酸 0.5 モル/L

硝酸銀 1 mg/L (銀元素として)

硫酸タリウム 50 mg/L (タリウム元素として)

pH 6.0

比較例 1 (実施例 1 からシアン化銀カリウムを除いためっき液)

ジシアノ金 (I) 酸カリウム 6 g/L

オルソリン酸 1 モル/L

クエン酸 0.5 モル/L

pH 6.0

比較例 2 (実施例 3 からシアン化銀カリウムを除いためっき液)

ジシアノ金 (I) 酸カリウム 6 g/L

オルソリン酸 1 モル/L

クエン酸 0.5 モル/L

硫酸タリウム 50 mg/L (タリウム元素として)

pH 6.0

比較例 3 (公知の置換金めっき液)

ジシアノ金 (I) 酸カリウム 6 g/L

オルソリン酸 1 モル/L

エチレンジアミンテトラ酢酸 0.5 モル/L

硫酸タリウム 50 mg/L (タリウム元素として)

pH 4.5

比較例 4 (実施例 8 から硝酸銀を除いためっき液)

テトラクロロ金 (III) 酸ナトリウム 4 g/L (金元素として)

オルソリン酸 1 モル/L

クエン酸 0.5 モル/L

硫酸タリウム 50 mg/L (タリウム元素として)

pH 6.0

金属基体の置換無電解金めっき処理は以下の方法で行った。

4×4 cmの銅板に公知の方法により厚さ約5 μmの無電解ニッケルめっきを施した後、薄付置換金めっきを約0.03 μm施し、これに実施例1～8および比較例1～4の置換無電解金めっき液により、液温85℃で30分間厚付置換金めっきを行なう。厚付置換金めっきを行った試験片の金膜厚を蛍光エックス線微小膜厚計（セイコー電子工業社製）を用いて測定した。厚付置換金めっきを行った試験片の外観についてはJIS H8617に従って、目視により観察を行った。また、実施例1～8および比較例1～4の置換無電解金めっき液は、めっき液の調整直後及び調整後1週間経過後にそれぞれ、試験を行った。結果を表1に示す。

表1 置換金めっき析出膜厚測定結果およびめっき外観観察結果

浴種	調整直後		1週間経過後	
	金析出膜厚 (μm)	めっき外観	金析出膜厚 (μm)	めっき外観
実施例 1	0.457	均一	0.448	均一
実施例 2	0.466	均一	0.456	均一
実施例 3	0.404	均一	0.412	均一
実施例 4	0.444	均一	0.455	均一
実施例 5	0.439	均一	0.447	均一
実施例 6	0.460	均一	0.470	均一
実施例 7	0.501	均一	0.512	均一
実施例 8	0.401	均一	0.408	均一
比較例 1	0.173	均一	0.134	均一
比較例 2	0.303	均一	0.252	不均一
比較例 3	0.422	均一	0.301	不均一
比較例 4	0.210	不均一	0.167	不均一



表1に示したように、本発明の置換無電解金めっき液である実施例1～8のめっき液を使用した場合、めっき液調整直後であっても、1週間経過後であっても、均一なめっき外観が得られ、金皮膜の膜厚はいずれも0.40  $\mu\text{m}$ 以上であり、十分な厚付け置換金めっきが可能であり、めっき液の安定性に優れることがわかる。これに対して、本発明の置換無電解金めっき液を使用していない比較例1～4では、均一なめっき外観と十分な膜厚の金皮膜を同時に得ることはできず、特に、めっき液の調製から1週間後においては均一なめっき外観および十分な膜厚を得ることができず、めっき液の安定性に欠けることがわかる。

#### 産業上の利用可能性

以上、説明したように、本発明の置換無電解金めっき液は、めっき液中に所定量の銀元素、または銀元素とタリウム、鉛、銅またはニッケルから選択される1以上の元素を含むことにより、前記めっき液で金属基体を処理することにより得られる金属複合材料の金皮膜が均一なめっき外観であり、金皮膜の膜厚が厚く、めっき速度が速く、金皮膜は下地金属に対し密着性が良好であり、さらに金皮膜はワイヤーボンディング性、はんだ接合性、はんだぬれ性などの皮膜物性における悪影響を有しないという効果を奏することとなる。また、本発明の置換無電解金めっき液は安定性に優れるので、めっき液の調製からの期間に拘わらず、めっき処理が可能となる。さらに、前記置換無電解金めっき液に含まれるべき銀元素および／またはタリウム、鉛、銅、ニッケル元素を所定の割合で含む添加剤とすることにより、前記置換無電解金めっき液を容易に作成することが可能となる。

## 請 求 の 範 囲

1. 1) 水溶性金化合物の1以上を金元素として $5 \times 10^{-4}$ から $5 \times 10^{-2}$ モル／リットル；  
2) 1以上の錯化剤0.01から2.0モル／リットル；および  
3) 水溶性銀化合物の1以上を銀元素として $1 \times 10^{-6}$ から $1 \times 10^{-3}$ モル／リットル  
含む置換無電解金めっき液。

2. 水溶性タリウム化合物の1以上をタリウム元素として $5 \times 10^{-6}$ から $2 \times 10^{-3}$ モル／リットル、水溶性鉛化合物の1以上を鉛元素として $5 \times 10^{-7}$ から $5 \times 10^{-4}$ モル／リットル、水溶性銅化合物の1以上を銅元素として $2 \times 10^{-6}$ から $2 \times 10^{-3}$ モル／リットルもしくは水溶性ニッケル化合物の1以上をニッケル元素として $2 \times 10^{-6}$ から $2 \times 10^{-2}$ モル／リットル、またはこれらの組合せからなる群から選択される水溶性金属化合物をさらに含む請求項1記載の置換無電解金めっき液。

3. めっき液中の銀元素：タリウム元素のモル比が1：2000から200：1の範囲であり、銀元素：鉛元素のモル比が1：500から2000：1の範囲であり、銀元素：銅元素のモル比が1：2000から500：1の範囲であり、銀元素：ニッケル元素のモル比が1：20000から50：1の範囲である請求項2記載の置換無電解金めっき液。

4. pHが10.0以下である請求項1～3の何れか1項に記載の置換無電解金めっき液。

5. 請求項1～4の何れか1項に記載の置換無電解金めっき液作成用添加剤であって、水溶性銀化合物、水溶性タリウム化合物、水溶性鉛化合物、水溶性銅化合物もしくは水溶性ニッケル化合物、またはこれらの組合せを含む置換無電解金めっき液作成用添加剤。

6. 請求項2～4の何れか1項に記載の置換無電解金めっき液作成用添加剤であって、水溶性銀化合物と水溶性金属化合物を含み、前記水溶性金属化合物は水溶性タリウム化合物、水溶性鉛化合物、水溶性銅化合物もしくは水溶性ニッケル化合物、またはこれらの組合せから選択される化合物であり、添加剤中の銀元素：タリウム元素のモル比が1：1500から1：2の範囲であり、銀元素：鉛元素のモル比が1：500から2000：1の範囲であり、銀元素：銅元素のモル比が1：2000から500：1の範囲であり、銀元素：ニッケル元素のモル比が1：2000から500：1の範囲である、置換無電解金めっき液作成用添加剤。

7. 請求項5または6に記載の置換無電解金めっき液作成用添加剤であって、さらに錯化剤、pH安定剤、pH調整剤、湿潤剤もしくは金イオン安定化剤、またはこれらの組合せを含む、置換無電解金めっき液用添加剤。

8. 金属基体を請求項1～4の何れか1項に記載の置換無電解金めっき液で処理することを特徴とする置換無電解金めっき方法。

9. 金属基体が薄付置換金めっき処理されたものである請求項8記載の置換無電解金めっき方法。

10. 請求項8または9に記載の方法により製造される、金属基体の表面に金皮膜を有する金属複合材料。

11. 金皮膜の膜厚が改良されたことを特徴とする請求項10記載の金属複合材料。

12. 金皮膜のめっき外観が改良されたことを特徴とする請求項10記載の金属複合材料。

13. 金皮膜の密着性が改良されたことを特徴とする請求項10記載の金属複合材料。

14. 金皮膜の膜厚が0.40  $\mu\text{m}$ 以上である請求項11記載の金属複合材料。

15. 請求項5～7の何れか1項に記載の置換無電解金めっき液作成用添加剤を置換無電解金めっき液に添加することによる、置換無電解金めっき液の安定化方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/07157

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int. Cl.<sup>7</sup> C23C18/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.<sup>7</sup> C23C18/16-18/54

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI "C23C18/42\*gold\*silver"

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1024211 A2 (Shipley Company LLC), 02 August, 2000 (02.08.00), & JP 2000-212763 A	1-15
A	WO 00/28108 A2 (Shipley Company LLC), 18 May, 2000 (18.05.00), & JP 2000-144441 A	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not

considered to be of particular relevance

"B" earlier document but published on or after the international filing

date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is

cited to establish the publication date of another citation or other

special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other

means

"P" document published prior to the international filing date but later

than the priority date claimed

"I"

later document published after the international filing date or

priority date and not in conflict with the application but cited to

understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered novel or cannot be considered to involve an inventive

step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered to involve an inventive step when the document is

combined with one or more other such documents, such

combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 November, 2001 (13.11.01)

Date of mailing of the international search report

20 November, 2001 (20.11.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO1/07157

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C18/42

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C18/16-18/54

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI 「C23C18/42\*gold\*silver」

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 1024211 A2 (Shipley Company LLC) 2. 8月. 2000 (02. 08. 00) & JP 2000-212763 A	1-15
A	WO 00/28108 A2 (SHIPLEY COMPANY LLC) 18. 5月. 2000 (18. 05. 00) & JP 2000-144441 A	1-15

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 11. 01

国際調査報告の発送日

20.11.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

木村 孔一

4E 8315

電話番号 03-3581-1101 内線 3424